

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-207566  
(43)Date of publication of application : 13.09.1986

---

(51)Int.Cl. C23C 4/10

---

(21)Application number : 60-047400 (71)Applicant : SHOWA DENKO KK

(22)Date of filing : 12.03.1985 (72)Inventor : ASAOKAWA ISAMU  
MACHIDA YOSHIO  
SHIRAI KATSUYUKI

---

## (54) FORMATION OF THERMALLY SPRAYED CERAMIC FILM

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To form a thermally sprayed ceramic film having superior stripping resistance by thermally spraying an Ni-Cr or Ni-Al alloy on an Al base to form an underlayer and by thermally spraying ceramics on the surface of the underlayer.

**CONSTITUTION:** An underlayer of about 0.05W2mm thickness is formed on the surface of an Al or Al alloy base heated to 250W400° C by thermally spraying an Ni-Al alloy contg. 4W22wt% Al, an Ni-Cr alloy contg. 15W25% Cr or an Ni-Cr-Al alloy contg. 15W25% Cr and 4W22% Al. A thermally sprayed ceramic film of about 0.2W1.0mm thickness is formed on the surface of the underlayer by thermally spraying ceramics such as stabilized ZrO<sub>2</sub>. When this method is applied to the formation of a film on a material for the piston of an internal-combustion engine and the piston head, a corrosion resistant film having high mechanical strength and superior stripping resistance can be formed.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

【物件名】

[資料第1号]

[資料第1号]

[添付書類]

5 037

④日本国特許庁 (JP)

①特許出願公開

②公開特許公報 (A)

昭61-207566

③Int.Cl.  
C 23 C 4/10開別記号 厅内整理番号  
7011-4K

④公開 昭和61年(1986)9月13日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑤発明の名称 セラミック接着皮膜形成方法

⑥特許 昭60-67400

⑦出願 昭60(1985)8月12日

⑧発明者 江川 真一 桃父市下影坂230-1

⑨共同者 町田 芳雄 埼玉県桃川村大字上田野788-1

⑩代理人 田中 明之 市川市卯木1403-2

⑪出願人 田和可工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号

⑫代理人 外国人 田中 明之

## 明細書

## 1. 発明の名称

セラミック接着皮膜形成方法

## 2. 特許技術の範囲

1) 高度 2500DPIないし 6000DPIに調整したエンド<sup>2</sup>ヘッドを用いたアルミニウムホウケイ酸塗装板上に、下地層としてアルミニウムホウケイ酸塗装層を有するセラミックアルミニウム合金。またはクロム15~35重量%鉻を含有するニッケル-クロム合金。あるいはタロム15~35重量%アルミニウム1~30重量%鉻を含有するニッケル-クロム-アルミニウム合金のうちいずれか上層を被覆し、ついで該上層の上にセラミック材料を被覆することによる高強度接着。

2) セラミック材料が安定化タルコニア系粉剤、であると上記特徴とする特許請求の範囲第1項の範囲。

## 3. 発明の詳細な説明

[発明の背景]

本発明は接着皮膜形成する方法に関するもの

である。

## 〔発明性質〕

内燃機関用熱材板表面にセラミック接着皮膜や被覆層は附着し、しかも熱サイクルを受けるため成層層や溶接部等に熱的強度を要求され、とくに内燃機関のピストン顶部やピストンヘッド封緘部等が問題となる場合に既存技術の限制性に対しても高強度を要求がある。

たとえばガスケットピンにおいては鋼板合板基材上にオブリー-01合板を被覆し更にその上に 250g 不溶性マトリックスを被覆したものがあるが既存合板はピン使用中に溶射皮膜の剥離を生じやすい欠点がある。

また、特種なピストン材の表面にガーニッ合板を被覆し更にその上に 80g を被覆したものを使用試験した結果はやはり被覆皮膜の剥離が生じ易く、したがって剥離を防ぐには 210g の被覆厚さを取くしなければ被覆出来ないがこれによって被覆部とシリンダ内壁との密着にしきればならぬ。

## 特開昭61-207556 (2)

するに、Aスチレンビストンに對し、その表面にM-1-Cr合金またはM-1-Al合金で被覆されたレバーやスクリューのもの、370gを密封して耐熱する方法を組みた被覆仕業用エンジン試験によって比較田舎町内は被覆層の硬度を生じ使用に堪えなくなることが証明されている。

被覆仕業用田舎町と密接な上げ手の被覆物質との熱膨脹係数の差異が大きくなるたまでも、丁度も上記各材の熱膨脹係数を測定すれば所と表のような結果が得られ、高硬度の熱膨脹係数可塑性は固有である。

## (例1次)

材 質	被 覆 頻 度 (CXII/%)
M-1合金ビストンの M-1-Au	1.4~2.6
鉄鋼	1.1~1.2
M-1合金表面	1.0~1.3
M-1-Cr被覆表面	1.8~2.0
M-1-Al被覆表面	1.5~2.0
370g 田舎町表面	0~1.1

## 3

本実験によるとM-1-AuはM-1合金とは約±2%でM-1-Au-Au、M-1-Cr-Au、M-1-Al-Au等、M-1-Cr-M-1-Au等を含むものである。

てた下地材として使用されるM-1-Cr-Au、M-1-Al合金またはM-1-Cr-Au合金はそれそれの硬度は16H~22Hである事の外他の物理的性質及び表面の被覆性は必ずしもM-1-Cr表面と同様であるため上地材とM-1-Cr-Au表面との相溶性は向上のためと目される。M-1-Cr合金においてはM-1-Crが15~21硬度等、M-1-Cr-Au合金においてはM-1-Cr-Auが17~22硬度等、M-1-Cr-Au合金においてはM-1-Cr-Auが17~21硬度等、M-1-Cr-Au合金が18~23硬度であることを示す。しかし被覆表面によればM-1-Cr-Au合金等を下地材として被覆表面の被覆力は上地材より大であることが確認されている。

左台にM-1-Cr合金、M-1-Cr-Au合金とは、M-1-Cr-Au合金は被覆された被覆物質あるいはM-1-Cr-Auの被覆面積約半分、又は各成分の被覆面積約半分のいずれであっても良い。

被覆仕業用田舎町には被覆材料上にM-1-Cr-Auを被覆し更にM-1-Cr-Auを被覆したものの被覆層にはおいて、はば(1-1)×10<sup>-3</sup>/m<sup>2</sup>の熱膨脹係数があり、被覆仕業の風呂をせすこととは切れてある。被覆仕業熱膨脹力をせしめると、しばしば田舎町下地材との被覆面にさいて剥離を認めることができるのである。

## (実験の目的)

本実験の目的は上地材表面の欠落を被覆し被覆仕業に対する被覆セラミック被覆表面の形成方法を確立することにある。

## (実験の実験)

本実験は210~400℃で加熱したM-1-Cr-Auを被覆材料にせずM-1-Cr-Auを被覆せしめ、M-1-Cr-AuをM-1-Cr-Au表面を被覆せしめ、M-1-Cr-AuをM-1-Cr-Au表面にM-1-Cr-Auを被覆して下地材を形成し、成形でこの下地材の表面に安定化210℃第2セラミック材を被覆することと併せて被覆仕業が成功である。

## 4

本実験の特徴の一つは被覆した通りM-1-Cr-Auを被覆210~400℃で加熱した被覆仕業において上地材下地材を被覆する点にある。本実験では多段の被覆の結果、被覆熱膨脹係数-250℃以下において被覆熱膨脹係数は比較的多くてたるM-1-Cr-Auを被覆する点は被覆の被覆性を生じ易いの外でM-1-Cr表面の被覆仕業が本実験達成のため序せしむることが示された。左の被覆の被覆に關しては、被長310mm以上の高さ在場の場合には、被材の又被覆させる為、被材側の被覆を覆葉覆葉とし、またやや被下地材を被覆する点を被葉せしむる下地材の厚さは、3.83~4.26g/m<sup>2</sup>の範囲内にあり、3.25g/m<sup>2</sup>以下では被覆仕業の被葉が薄く、一方3.83g/m<sup>2</sup>以上では被覆仕業が被葉の半分で被葉の向上は期待できない。

また本実験にいうセラミック被覆材料は被覆性良好で、しかも被覆率が高く、又は被覆量は被葉は可逆性及び被葉全周からびに下地材表面の被葉表面に近いものが良い。被葉の被葉を被葉する

## 5

特開昭61-207556 (3)

セラミック材としてはアルミナ、マグネート、安定化ジルコニア、カルシア、イットリヤ、マグネシウムがあげられるが、特に安定化ジルコニアが好用である。

セラミック材の耐熱温度は0.2~1.0mmの範囲が廣くある。0.2mm以下の低い温度は耐熱性に乏しい成形が多し、また1.0mm以上の厚い立型は耐熱性低下がみ出る。

本発明の方法により加熱された當初は下地材を焼付後、固形物をタッピング等を施せることによって得られる焼付加工体は熱サイクル温度下において焼付用焼成しても焼付実験の困難、焼成等を遮蔽しないものとなる。その理由は焼結焼成と下地焼付の際には焼結を施していない場合に焼結して焼成温度の當初は焼結を施していない場合に焼結して焼成温度の當初は焼結を施していない場合に焼結するため焼成度をいかじらしく向上するのに加え、この下地材に助燃性低度の低いジルコニアが焼結されるため焼成、焼結、下地材およびジルコニア層の焼結焼成の現象を実質的に防止せしめる効果が發揮されたためと解説される。

## 7

下地層用焼成条件：アーチガスとしてH<sub>2</sub>O蒸気  
量100ml/h、補助ガスとしてH<sub>2</sub>又は使用量1L/h、  
温度1000℃、焼成時間20~30min、焼成速度2~3℃/min  
(ブレーキゲイン100~1000 ブラズマ焼成  
ガス使用)

上上げ層用焼成条件：Arガス333ml/min、焼成  
温度1000℃、焼成時間10min、焼成速度2~3℃/min  
(ブレーキゲイン100~1000 ブラズマ  
焼成ガス使用)

焼成サイクル焼成条件：焼成後の温度を400℃の  
炉内に20分間保持後冷却する過程を10回繰り  
返す。

引張り試験条件：熱サイクル試験後の温度の  
初期焼成温度と相手材料アルミニウムを標準  
のアルミニウム(ET-1)にて並列焼成回数試験  
に供す。

比較結果：各試験とも本試験の実験結果は平  
均値。

【以下余白】

太陽炉において安定化ジルコニアを使用する及  
山は次の如きである。

安定化ジルコニアとは、加熱・冷却において時  
間温度で吸収した熱を吸収して温度変化を防ぐジ  
ルコニアに付したO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、NO<sub>x</sub>等が吸着による吸着  
熱をもつて吸着による吸着を伴う熱を吸収して  
温度変化を防ぐものと定義したジルコニアである。又  
ジルコニアの焼付用焼成が金属に近く高いことか  
ら焼付サイクルを受ける際のコーティングに対し  
タッピング等が当ににくく思われる。

## （実験例1）

焼成1：A<sub>1</sub>-1246日(合計約14-1.1.36  
Hg合計量はB-01合金、B1-1と合金にて焼成  
-100-12合金を200~400℃にて加熱された焼材  
上に搭附し、次いで各焼成化物を仕上げ焼付  
した試片について熱サイクルの実験、焼付成膜の  
引張り試験を行い成膜の耐熱性をしらべた。焼  
成条件、焼成サイクル試験条件および引張り試験  
条件は次に示す通りであり、試験結果を表2中に示  
す。

8

(4)

特開昭51-207556

特開昭51-207556(4)

(以下)

試 料	高 材	下地材合		仕上打粉剤
		下地材	高材温度	
1	Al-Al	Ni-20NiCr	225	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZnTiO <sub>4</sub>
2	Al-1.5Mn	Ni-18NiCr-8MnA	345	ZrO <sub>2</sub> -12MnTiO <sub>3</sub>
3	Al-1.0Mn	Ni-8MnA	290	ZrO <sub>2</sub> -7MnO <sub>2</sub>
4	Al-1.5Mn	Ni-20NiCr	310	ZrO <sub>2</sub> -6MnTiO <sub>3</sub>

試 料	引張り試験		
	引張り強度 kg/mm <sup>2</sup>	平均強度 kg/mm <sup>2</sup>	引張部位
1	2.4~2.8	2.59	仕上げ、磨き面
2	2.5~2.8	2.75	磨き面
3	2.4~2.1	2.74	磨き面
4	2.7~2.8	2.82	磨き面

## (比較例)

実施例1と同一面材上に種々下地材および各種硬化剤を用い、塗材を初期せず、と在は 350°C 以下でもしくは 400°C 以上の加熱装置において実施例1と同様の方法により粉剤および共焼を行なった結果、次に示す結果を得た。

(以下省略)

特開昭61-207566

特開昭61-207566 (5)

## (検査結果)

試 片	基 礎	下地材質		仕上り材質
		下地 材	高井鋼板 C	
1	MMA	Ni-E6014		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
2	A4-15MnSi	Ni-E6014		ZrO <sub>2</sub> -8MgO
3	A2-15MnSi	Ni-E6014		ZrO <sub>2</sub> -ZrSiO <sub>4</sub>
4	A1-15MnSi	Ni-E6014		ZrO <sub>2</sub> -7MgO

試 片	引張り試験		
	引張強度 kg/cm <sup>2</sup>	平均強度 kg/cm <sup>2</sup>	引張強度
1	1.3~2.1	1.38	引封一下地材、仕上層内
2	1.8~2.0	1.82	同上
3	2.2~2.5	2.31	引封一下地材
4	1.9~2.0	2.18	仕上層内

12

以上、実験例1および比較例を見るに、加熱せず、また比本発明の表面強度強化剤を添加する基礎に加熱した高井ニードル下地材の有無したものと引張り強度が低いのみならず強度のばらつきが大きくなるのに付し本発明方法によれば引張強度は高く、引張り特性にばらつきが少く、焼封一下地材での強度も高められず、仕上層内で実現して実用していることから有効して本発明方法により強度強化の改善が可能であることが分かれる。

## (実験例2)

質84kg/m<sup>2</sup>のヨーロッパA355G2の鋼板に実験例1、2.1.1および比較例2.2と同様の操作を行なった後、1500N、2100サイクル/分のダブルリンエンジン荷重において10時間加熱(清風炉の開けつ延焼)をエンジンテストを実施した結果、回転体側サイクルの引張テス試験においても強度強化は無効、高井等の異常は全く見当がつかなかった。しかるに他方はミサイクル目や面積強度内を観察したところ、ピストン顶部焼付部の周辺部分で欠落が認められた。

以上の結果から本発明方法によって形成された表面皮膜の強度強化は極めて良好であることは明確である。

特許出願人 田中電工株式会社  
代理人 丹羽力吉 一